

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **89402434.8**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **C 11 D 3/12**  
**C 11 D 3/04**

㉔ Date de dépôt: **07.09.89**

③① Priorité: **13.09.88 FR 8811898**

④③ Date de publication de la demande:  
**21.03.90 Bulletin 90/12**

⑧④ Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

⑦① Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**  
**25, qual Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑦② Inventeur: **Joubert, Daniel**  
**Route du Stade Reyrieux**  
**F-01600 Trevoux (FR)**

⑦④ Mandataire: **Esson, Jean-Pierre et al**  
**RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets Chimie 25,**  
**qual Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cedex (FR)**

⑤④ **Constituants liquides supportés et formules détergentes les contenant.**

⑤⑦ La présente invention concerne de nouveaux constituants liquides supportés à base de sulfate de sodium et de silice, de préférence de nouvelles substances antimousse composées dudit support et de compositions antimousse liquides contenant un polysiloxane et une silice et les formules lessivielles contenant lesdites substances.

## Description

## CONSTITUANTS LIQUIDES SUPPORTES ET FORMULES DETERGENTES LES CONTENANT

La présente invention concerne des constituants liquides supportés, ainsi que leur procédé de préparation et les formules détergentes contenant lesdites substances.

L'emploi de compositions détergentes liquides ou solides pour le lavage des textiles naturels ou synthétiques est aujourd'hui largement répandu. Ce lavage peut être réalisé d'une manière artisanale à la main ou de manière automatique à l'aide de machines.

Dans ce dernier cas, la présence de quantités abondantes de mousses et à éviter contrairement au lavage artisanal. En effet, la formation importante de mousses peut provoquer les débordements de la machine avec des risques pour le système électrique ou électronique.

Aussi depuis longtemps, on a cherché à diminuer la formation des mousses par adjonction aux systèmes détergents classiques de substances antimousses. Ces substances ainsi que tout autre constituant liquide de formules lessivielles doivent, d'une part, se présenter sous une forme solide, de façon à être incorporés facilement à la poudre détergente dans le cas des compositions détergentes solides. Ils doivent, d'autre part, présenter une stabilité satisfaisante, de façon à ce qu'après des périodes et des conditions de stockage variables, ils présentent toujours le même pouvoir.

On peut citer de façon non limitative comme constituant liquide de formules détergentes : les antimousses, les parfums, les assouplissants textiles, les tensio-actifs de type non ionique.

Comme agent antimousse, il a déjà été proposé d'ajouter une proportion relativement importante de savons dont la chaîne alkyle est longue (18 à 20 atomes de carbone). Ces savons présentent plusieurs inconvénients : ils doivent être utilisés en quantité importante, ils présentent un pouvoir antimoussant affaibli en eau très douce et ne sont pas polyvalents c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas le même pouvoir antimoussant pour des compositions lessivielles riches en agents non ioniques, pour des compositions lessivielles composées essentiellement de savons ou pour des compositions lessivielles classiques.

En effet, les substances liquides supportées des formules lessivielles utilisées dans les compositions détergentes solides doivent présenter un certain nombre de caractéristiques :

- Elles doivent être présentées à l'état pulvérulent, de façon à pouvoir être incorporées à la poudre détergente après les divers traitements thermiques ; car les substances antimousses, les parfums, les substances non ioniques sont généralement sensibles à la température.

- Elles doivent présenter une fonction antimousse durant toute la période de lavage et à toutes les températures de lavage, c'est-à-dire entre environ 15 et 95°C et avec tous les types de formules détergentes.
- Elles doivent se solubiliser facilement au sein du milieu lessiviel de façon à libérer le constituant liquide adsorbé.

- Le support doit être neutre vis-à-vis de la substance liquide de façon à ne pas la détruire ni chimiquement ni par un problème d'alcalinité.

- Le support doit absorber la substance liquide, il doit aussi la protéger contre les éléments extérieurs tels que les agents agressifs de la formule détergente, l'eau qui a par exemple tendance à hydrolyser le composé antimousse. Cette protection doit être effective parfois pendant des périodes relativement longues.

- Le support ne doit pas être du type phosphate dans la mesure ou actuellement, la défense de l'environnement veut limiter l'usage de ce type de composé dans les compositions détergentes.

La présente invention a permis d'atteindre les caractéristiques ci-dessus décrites. Elle a pour objet des constituants liquides supportés pour formule lessivielle caractérisés en ce qu'ils sont constitués de sulfate de sodium adsorbant ledit constituant liquide qui est protégé par de la silice.

Cette solution au problème précédemment évoqué permet d'absorber un produit fragile sur un constituant neutre, facilement soluble dans le milieu lessiviel, peu onéreux, utilisé dans les compositions détergentes mais qui présentait l'inconvénient de ne pas protéger la substance fragile vis-à-vis de l'alcalinité des compositions lessivielles surtout au cours de périodes de stockage prolongées.

Il n'était pas évident que le sulfate et la silice présentent les propriétés désirées annoncées précédemment. En effet, parmi les supports solubles tels que le carbonate de sodium, le phosphate trisodique, le sulfate de sodium, le chlorure de sodium, aucun ne présente les caractéristiques précédemment annoncées, parmi les supports insolubles tels que la silice amorphe, les silicoaluminates, l'argile, les bentonites, la silice cristalline, aucun non plus ne présente les qualités requises. Seule l'association sulfate de sodium comme support de constituant liquide et silice comme agent protecteur permet d'atteindre l'ensemble des caractéristiques évoquées.

Le constituant liquide sur support de la présente invention a préférentiellement la constitution suivante exprimée en poids :

- sulfate de sodium : 83-90 %
- constituant liquide : 8-12 %
- silice précipitée : 1- 4 %

Le sulfate de sodium utilisé est de préférence un sulfate obtenu après une étape de calcination à une température comprise entre 250 °C et 400°C en atmosphère oxydante et en milieu agité, ce qui a pour avantage d'augmenter la porosité du support.

L'agent liquide adsorbé sur ce support est constitué comme précisé précédemment, mais non

limitativement, par un agent antimousse, un parfum, un surfactant non ionique...

Dans le cadre de la présente invention, on préfère adsorber un agent antimousse ayant une composition telle que définie dans le brevet EP 210114.

La silice utilisée est une silice amorphe précipitée dont la granulométrie est inférieure à 0,075 mm. On préfère utiliser la silice précipitée vendue par RHONE-POULENC sous la marque TIXOSIL 38 A.

Le procédé de préparation des constituants liquides sur support de la présente invention consiste à mélanger la composition antimousse avec le sulfate de sodium puis à introduire la silice amorphe dans un mélangeur de poudre.

Ces constituants liquides supportés, objet de l'invention, peuvent être inclus dans tous types de formules lessiviellles, notamment les formules tout savon, les formules riches en non ioniques ou les formules plus classiques.

On peut citer comme exemple de formule classique, la formule pondérale suivante :

- alkylarylsulfonate de sodium.....	8	
- non ionique forme d'alcool gras linéaire à 18 atomes de carbone éthoxylé par 12 motifs oxyde d'éthylène.....	3	15
- non ionique forme d'alcool gras linéaire à 18 atomes de carbone éthoxylé par 50 motifs oxyde d'éthylène.....	2	
- tripolyphosphate de sodium.....	30	20
- silicate de sodium (2SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O).....	8	
- carboxyméthylcellulose.....	1,5	
- perborate.....	25	25
sulfate de sodium.....	20	
- enzyme, parfum, colorant, azurant optique.....	2,5	

On utilise de préférence une quantité de constituants antimousse supportés telle que le rapport pondéral constituant anti-mousse supporté à la formule lessivienne soit compris entre 1,5 et 3 % et de préférence d'environ 2 %.

L'invention sera plus complètement décrite à l'aide des exemples suivants qui ne doivent pas être considérés comme limitatifs de l'invention.

#### EXEMPLE

En utilisant le compound antimousse décrit ci-après vendu par RHONE-POULENC sous la référence 20461, nous avons fait varier :

##### 1 - Les proportions du mélange

. Silice précipiter amorphe commercialisée par RHONE-POULENC sous la marque TIXOSIL 38 A,

. Sulfate de soude commercialisé par RHONE-POULENC sous la référence B,

. Antimousse,

dans les domaines suivants :

. TIXOSIL [0 à 10 %] avec un témoin à 90 % [dans ce cas, sulfate = 0 %],

. Sulfate [90 à 80 %], donc avec un témoin silice = 0,

. Antimousse : constant = 10 %.

##### 2 - L'ordre d'introduction des composants selon les 2 possibilités suivantes :

2-a. Sulfate - TIXOSIL - Antimousse,

2-b. Sulfate - Antimousse - TIXOSIL.

Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur de laboratoire LODIGE 5 litres.

Le Compound antimousse a la composition suivante :

- 85 à 95 % huile silicone, dimethylpolysiloxane, viscosité d'environ 1 000 mPa/s à 25°C,

- 5 à 15 % silice précipitée ayant une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup>/g.

Ce mélange a été traité environ 8 heures à 150°C, homogénéisé et broyé en phase liquide.

#### A - Test d'évaluation

Les divers antimousses solides ainsi préparés ont été ajoutés à une base lessivienne moussante, contenant, entre autres, un mélange tensio-actif LABS, alcool éthoxylé C12 8OE, alcool éthoxylé C14 4OE, du perborate de sodium, un mélange builder à base de tripolyphosphate et de silicate de rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 2.

Le taux d'ajout est uniforme et égal à 0,2 % de matières actives, soit 2 % des premix poudres décrits plus haut.

Les compositions complètes font alors l'objet d'un test de niveau de mousse dans un lave-linge MIELE 421 S à hublot frontal gradué, qui permet de suivre visuellement l'effet antimousse au cours d'un cycle de lavage complet, dont la température évolue de l'ambiante (température de l'eau du réseau) jusqu'à 95°C. Le "lavage" s'effectue avec une charge de linge de 3 kg pour simuler les effets mécaniques.

## EP 0 359 630 A1

Toutes les compositions font l'objet d'un test immédiat, de suite après la fabrication de la formule et l'introduction de l'antimousse (vieillessement = 0) et d'un test après séjour de 1 ou 2 mois en étuve, en sacs polyéthylène fermés, à 40°C (vieillessement t = 1 ou 2 mois).

### 5 B - Les résultats

Les résultats sont présentés sous forme d'un tableau donnant

\* H maxi = la hauteur de mousse maximale atteinte (0 - 22cm). Les meilleurs résultats se situent à des niveaux de mousse de 12 - 14 cm.

10 \* T pour H = 22 cm = le temps pour lequel la hauteur de 22 cm (maximum visible "hublot plein") est obtenue, si c'est le cas.

Plus ce chiffre se rapproche des 55 minutes, meilleur est le résultat.

On admet comme bon un cycle où les 22 cm sont atteints après 35 - 40 min, ce qui représente 65 -70 % de la durée totale.

15 (\* Le tableau indique également les éventuels débordement de la machine qui sont bien entendu rédhitoires et conduisent à l'appréciation "M" comme mauvais, dans le tableau.)

Si cette hauteur maximale de 22 cm est obtenue dès le début du cycle (après 10 - 15 min par exemple), il est certain que l'efficacité mécanique de brassage du linge peut en souffrir. On donnera donc une appréciation mitigée ou mauvaise du résultat.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Type d'antimousse (dose 0,2 % M.A. silicone)	Vieillessement Zéro				Vieillessement 1 mois				Vieillessement 2 mois			
	H Maxi	T pour H = 22 cm	Déborde- ment	Apprécia- tion	H Maxi	T pour H = 22 cm	Déborde- ment	Apprécia- tion	H Maxi	T pour H = 22 cm	Déborde- ment	Apprécia- tion
Compound seul	22	50 min	non	bon	22	35 min	non	bon				
PREMIX (0% en poids)												
Antimousse 10 Sulfate 90	10	--	non	bon	22	30 min	non	±	22	25 min	non	±
Antimousse 10 Silice 90	22	12 min	non		22	12 min	non	M	22	8 min	oul	M
Sulfate 80 Silice 10 Antimousse 10	22	48 min	non	bon	22	12 min	non	M				
Sulfate 83 Silice 7 Antimousse 10	22	42 min	non	bon	22	28 min	non	±	22	11 min	non	M
Sulfate 85 Silice 5 Antimousse 10	22	52 min	non	bon	22	15 min	non	M	22	10 min	non	M
Sulfate 87 Silice 3 Antimousse 10 (introduction 2-a)	22	40 min	non	bon	22	20 min	non	M				
Sulfate 87 Silicone 10 Silice 3	14	--	non	bon	22	42 min	non	bon	22	40 min	non	bon
Sulfate 85 Silicone 10 Silice 5 (introduction 2-b)	22	22 min	non	±	22	22 min	non	±				

## Revendications

5

1. Constituants liquides supportés pour formule lessivielle caractérisés en ce qu'ils sont constitués de sulfate de sodium comme base adsorbante dudit constituant liquide protégé par de la silice.

10

2. Constituants liquides selon la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les compositions antimousses, les parfums, les surfactants non ioniques et est de préférence une composition antimousse.

15

3. Constituants liquides selon la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils ont la constitution suivante en poids :- sulfate de sodium..... 83 - 90

- constituant liquide..... 8 - 12

- silice précipitée..... 1 - 4

20

4. Constituants liquides selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que le sulfate de sodium est un sulfate de sodium calciné à une température comprise entre 250°C et 400°C.

5. Constituants liquides selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que la silice précipitée présente une granulométrie inférieure à 0,075 mm.

6. Procédé de préparation des constituants liquides selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que dans une première étape, on adsorbe le constituant liquide sur le sulfate de sodium, dans une deuxième étape, on ajoute la silice.

25

7. Compositions détergentes contenant un constituant liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

8. Compositions détergentes selon la revendication 7 contenant 0,15 à 0,5 % en poids de constituants liquides.

30

35

40

45

50

55

60

65



EP 89 40 2434

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 063 346 (HENKEL) * Page 7, lignes 32-33; exemples; revendications * ---	1,2	C 11 D 3/12 C 11 D 3/04
Y	GB-A-1 450 580 (DOW) * En entier * ---	1,2	
Y	DE-B-1 083 469 (CHEM. WERKE WITTEN) * En entier * ---	1,2	
Y	EP-A-0 151 936 (HENKEL) * Page 6, dernier paragraphe; revendications * ---	1,2	
A	FR-A-2 446 310 (AIRWICK) * Exemples; revendications * -----	1,2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 11 D 1
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13-10-1989	Examineur GOLLER P.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant			